

## Kosmetische und pharmazeutische Mittel auf Basis von Polyelektrolyt-Komplexen

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und pharmazeutische Mittel, die wenigstens einen Polyelektrolytkomplex enthalten, der ein Copolymer mit kationogenen und/oder kationischen Gruppen auf Basis von Vinylimidazol und ein Säuregruppenhaltiges Polymer umfaßt. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Polyelektrolytkomplexe.
- 10 Polymere mit einer größeren Anzahl ionisch dissozierbarer Gruppen in der Hauptkette und/oder einer Seitenkette werden als Polyelektrolyte bezeichnet. Ein ionogenes bzw. ionisches Polymer kann mit einem gegensätzlich ladbaren bzw. geladenen Polymer unter Ausbildung eines Polyelektrolyt-Komplexes (Symplexes) reagieren. Polyelektrolyte mit ausreichender Anzahl dissozierbarer Gruppen sind wasserlöslich oder wasserdispergierbar und haben vielfältige Anwendungen im Bereich der Anstrichmittel, Papierhilfsmittel, bei der Textilherstellung sowie speziell in der Pharmazie und Kosmetik gefunden.
- 20 Kosmetisch und pharmazeutisch akzeptable wasserlösliche Polymere finden in Kosmetik und Medizin vielfache Anwendung. In Seifen, Cremes und Lotionen beispielsweise dienen sie in der Regel als Formulierungsmittel, z. B. als Verdicker, Schaumstabilisator oder Wasserabsorbens oder auch dazu, die reizende Wirkung anderer Inhaltsstoffe abzumildern oder die dermale Applikation von Wirkstoffen zu verbessern. Ihre Aufgabe
- 25 in der Haarkosmetik besteht darin, die Eigenschaften des Haares zu beeinflussen. In der Pharmazie dienen sie beispielsweise als Beschichtungsmittel oder Bindemittel für feste Arzneiformen.
- 30 Für die Haarkosmetik werden filmbildende Polymere beispielsweise als Conditioner dazu eingesetzt, um die Trocken- und Nasskämmbarkeit, Anfassgefühl, Glanz und Erscheinungsform zu verbessern sowie dem Haar antistatische Eigenschaften zu verleihen. Es ist bekannt, wasserlösliche Polymere mit kationischen Funktionalitäten in Haarkonditioniermitteln einzusetzen, die eine größere Affinität zur strukturell bedingt negativ geladenen Oberfläche des Haares aufweisen und eine elektrostatische Aufladung des Haares verhindern. Struktur und Wirkungsweise verschiedener Haarbehandlungspolymere sind in Cosmetic & Toiletries 103 (1988) 23 beschrieben. Handelsübliche kationische Conditionerpolymere sind z. B. kationische Hydroxyethylcellulose, kationische Polymere auf der Basis von N-Vinylpyrrolidon, z. B. Copolymere aus
- 35 N-Vinylpyrrolidon und quarterniertem N-Vinylimidazol oder Copolymere aus Acrylamid und Diallyldimethylammoniumchlorid.
- 40 Zur Festigung von Haarfrisuren werden beispielsweise Vinyl lactam-Homo- und Copolymere und Carboxylatgruppen-haltige Polymere eingesetzt. Anforderungen an Haar-

## 2

festigerharze sind zum Beispiel eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar, Verträglichkeit in der Formulierung und ein angenehmer Griff des damit behandelten Haares.

- 5 Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstellung von Produkten mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. So besteht ein Bedarf an Polymeren für kosmetische Mittel, die zur Bildung im Wesentlichen glatter, klebfreier Filme befähigt sind, die dem Haar und der Haut gute sensorisch erfassbare Eigenschaften, wie einen angenehmen Griff, verleihen und gleichzeitig eine gute Konditionierungswirkung bzw. Festigungswirkung aufweisen.
- 10 Zudem werden an kosmetische und pharmazeutische Produkte vom Verbraucher zunehmend ästhetische Anforderungen gestellt. So wird bei derartigen Produkten derzeit eine Bevorzugung von klaren, opaquen Formulierungen beobachtet. Dazu müssen die eingesetzten Polymere eine gute Verträglichkeit mit möglichst vielen weiteren kosmetischen Formulierungsbestandteilen aufweisen.

- 15 Die EP-A-670 333 beschreibt vernetzte wasserlösliche Polymerdispersionen, die durch Polymerisation eines Monomergemischs, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches Monomer, wenigstens einen Vernetzer sowie gegebenenfalls hydrophobe und/oder amphiphile Monomere in Gegenwart eines polymeren Dispergiemittels erhältlich sind.
- 20 Als wasserlösliche Monomere können neben einer Vielzahl weiterer auch N-Vinylpyrrolidon sowie Monomere mit kationischen/kationisierbaren Gruppen, wie N-Vinylimidazol, eingesetzt werden. Bei den polymeren Dispergiemitteln kann es sich um Polyelektrolyte handeln, die beispielweise Salze der (Meth)acrylsäure als anionische Monomerbausteine oder quaternierte Derivate von N,N-Dimethylamino-
- 25 ethyl(meth)acrylat als kationische Bausteine einpolymerisiert enthalten. Ein Einsatz der Polymerdispersionen in der Kosmetik wird nicht beschrieben.

- Die EP-A-929 285 lehrt die Verwendung von wasserlöslichen Copolymeren, die Vinylcarbonsäureamid-Einheiten und Vinylimidazol-Einheiten einpolymerisiert enthalten als
- 30 Bestandteil kosmetischer Mittel. Polyelektrolyt-Komplexe dieser Copolymere mit Carbonsäuregruppen-haltigen Polymeren sind in diesem Dokument nicht offenbart.

- Die WO 00/27893 beschreibt wässrige Polymerdispersionen auf der Basis von N-Vinylcarbonsäureamiden und gegebenenfalls Comonomeren, wobei neben einer
- 35 grossen Anzahl weiterer auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol und N-Vinylimidazolderivate genannt werden. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart wenigstens eines polymeren Dispergiemittels. Ein Einsatz dieser Polymerdispersionen in der Kosmetik wird nur ganz allgemein und ohne Beleg durch ein Ausführungsbeispiel beschrieben.

- 40 Die EP-A-1038891 beschreibt wasserlösliche oder wasserdispergierbare polymere Salze aus wenigstens einem Polymer und wenigstens einem entgegengesetzt geladenen Neutralisationsmittel.

## 3

Die WO 02/41856 beschreibt die Verwendung von Polymerdispersionen, die durch Polymerisation wenigstens eines wasserlöslichen Monomers in einer wässrigen Salzlösung, die wenigstens einen Polyelektrolyten als Dispergiermittel enthält, erhältlich sind zur kosmetischen Behandlung von keratinischen Materialien. Zusätzlich enthalten  
5 die Dispersionen wenigstens ein Mittel zur Einstellung der Viskosität, beispielsweise eine Polycarbonsäure oder ein Salz davon. Als wasserlösliche Monomere können kationische, anionische und nichtionische Monomere eingesetzt werden, bevorzugt sind Monomergemische, die wenigstens ein kationisches Monomer sowie gegebenenfalls zusätzlich Acrylsäure und/oder Acrylamid enthalten.

10

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 102 61 197.1 beschreibt eine wässrige Dispersion erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- a) wenigstens einem N-Vinyl-haltigen Monomer,
- 15 b) wenigstens einem polymeren Dispergiermitteln,
- c) wenigstens einem polymeren Fällungsagens,
- d) wenigstens einem Vernetzer,
- e) gegebenenfalls weiteren Monomeren,
- f) gegebenenfalls wenigstens einem Regler,
- 20 g) gegebenenfalls einer Puffersubstanz,

wobei das Gewichtsverhältnis von b) zu c) im Bereich von 1:50 bis 1:0,02 liegt und deren Verwendung in kosmetischen Zubereitungen.

25 Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 102 61 750.3 beschreibt ein ampholytisches Copolymer, das durch radikalische Copolymerisation von

- a) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit wenigstens einer anionogenen und/oder anionischen Gruppe,
- 30 b) wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung mit wenigstens einer kationogenen und/oder kationischen Gruppe,
- c) wenigstens einer ungesättigten amidgruppenhaltigen Verbindung

35

sowie gegebenenfalls weiterer Comonomere erhältlich ist. Beschrieben sind weiterhin Polyelektrolyt-Komplexe, die ein solches ampholytisches Copolymer enthalten sowie kosmetisch oder pharmazeutische Mittel auf Basis dieser ampholytischen Copolymere und Polyelektrolyt-Komplexe.

40

Es besteht nach wie vor Verbesserungsbedarf bei den aus dem Stand der Technik bekannten Polymeren für kosmetische und pharmazeutische Anwendungen. Dies gilt insbesondere für Polymere die neben guten filmbildenden Eigenschaften auch eine Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Produkte zulassen, so dass die z.B. in

## 4

Form von Mousses oder Gelen formuliert werden können. Ferner sind klare wässrige Zubereitungen dieser Polymere wünschenswert, die sich demnach durch eine gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen auszeichnen. Polymere für einen Einsatz in der Haarkosmetik sollen sich zudem zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtigkeit, guter Auswaschbarkeit und durch guten Griff des damit behandelten Haares auszeichnen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Polymerzusammensetzung zu finden, welche die genannten Nachteile nicht aufweist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch Polyelektrolyt-komplexe gelöst wird, die ein Copolymer mit kationogenen Gruppen auf Basis von Vinylimidazol und ein Carbonsäuregruppen-haltiges Polymer umfassen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, enthaltend

A) wenigstens einen Polyelektrolyt-Komplex, umfassend

A1) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispersierbares Copolymer mit kationogenen Gruppen, das Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, und

A2) wenigstens ein Säuregruppen-haltiges Polymer,  
und

B) wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Geeignete kurzkettige Alkylgruppen sind z. B. geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- und besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl- 2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl etc.

## 5

Geeignete längerkettige C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl- bzw. C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenylgruppen sind geradkettige und verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylgruppen. Bevorzugt handelt es sich dabei um überwiegend lineare Alkylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkommen, die gegebenenfalls zusätzlich einfach, zweifach oder mehrfach ungesättigt sein können. Dazu zählen z. B. n-Hexyl(en), n-Heptyl(en), n-Octyl(en), n-Nonyl(en), n-Decyl(en), n-Undecyl(en), n-Dodecyl(en), n-Tridecyl(en), n-Tetradecyl(en), n-Pentadecyl(en), n-Hexadecyl(en), n-Heptadecyl(en), n-Octadecyl(en), n-Nonadecyl(en) etc.

Cycloalkyl steht vorzugsweise für C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

Aryl umfasst unsubstituierte und substituierte Arylgruppen und steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl, Toly, Xylyl oder Mesityl.

Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Polyelektrolyt-Komplexe lassen sich unter Normalbedingungen (20°C) vorteilhaft als Gele formulieren. "Gelförmige Konsistenz" zeigen Formulierungen, die eine höhere Viskosität als eine Flüssigkeit aufweisen und die selbsttragend sind, d. h. die eine ihnen verliehene Form ohne formstabilisierende Umhüllung behalten. Im Gegensatz zu festen Formulierungen lassen sich gelförmige Formulierungen jedoch leicht unter Anwendung von Scherkräften deformieren. Die Viskosität der gelförmigen Mittel liegen vorzugsweise in einem Bereich von größer als 600 bis etwa 60000 mPas, besonders bevorzugt von 6000 bis 30000 mPas. Vorzugsweise handelt es sich bei den Gelen um Haargele.

Unter wasserlöslichen Monomeren und Polymeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Monomere und Polymere verstanden, die sich zu mindestens 1 g/l bei 20 °C in Wasser lösen. Unter wasserdispergierbaren Monomeren und Polymeren werden Monomere und Polymere verstanden, die unter Anwendung von Scherkräften, beispielsweise durch Rühren, in dispergierbare Partikel zerfallen. Hydrophile Monomere sind vorzugsweise wasserlöslich oder zumindest wasserdispergierbar. Die erfindungsgemäßen Polyelektrolytkomplexe sind im Allgemeinen wasserlöslich.

Zur Herstellung der Copolymere A1) werden vorzugsweise Monomere mit zunächst nicht geladenen, d. h. mit kationogenen Gruppen eingesetzt. Dies gilt insbesondere für Vinylimidazol und/oder deren Derivate. So enthält das Copolymer A1) erfindungsgemäß Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon in zumindest teilweise nichtgeladener Form (das heißt nicht protonierter und nicht quaternisierter Form) einpolymerisiert. Eine bevorzugte Ausführung sind Mittel, die N-Vinylimidazol und dessen Derivate in voll-

## 6

ständig nicht geladener Form einpolymerisiert enthalten. Derartige Mittel weisen gegenüber solchen auf Basis von im Wesentlichen quaternisiertem oder protoniertem Vinylimidazol in der Regel eine Verbesserung bei wenigstens einer der folgenden Eigenschaften auf: sie zeigen bessere Conditioner-Eigenschaften auf, sind klarer, weniger klebrig und/oder höher viskos.

Es ist jedoch auch möglich, zur Herstellung der Copolymere A1) weitere, von ungeladenen N-Vinylimidazol(derivaten) verschiedene geladene N-Vinylimidazol(derivate) einzusetzen. Desweiteren ist es möglich von N-Vinylimidazol(derivaten) verschiedene, weitere kationogene und/oder kationische Monomere (d.h. weitere Monomere in nicht, teilweise oder vollständig protonierter und/oder quaternisierter Form) einzusetzen.

Bevorzugt enthalten die Copolymere A1) keine Monomeren mit anionogenen und/oder anionischen Gruppen einpolymerisiert.

Bei den Carbonsäuregruppen-haltigen Copolymeren A2) handelt es sich um Polyelektrolyte mit einer größeren Anzahl anionisch dissoziierbarer Gruppen in der Hauptkette und/oder einer Seitenkette. Sie sind befähigt, mit den Copolymeren A1) Polyelektrolyt-Komplexe (Symplexe) zu bilden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyelektrolytkomplexe einen Überschuß an anionogenen/anionischen Gruppen auf.

Der pH-Wert einer 0,1 molaren wässrigen Lösung der in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyelektrolytkomplexe liegt bei einer Temperatur von 20°C vorzugsweise in einem Bereich von 5,5 bis 9,0, besonders bevorzugt von 5,8 bis 8,5 und insbesondere von 6,0 bis 8,3. Da die erfindungsgemäß eingesetzten Polyelektrolytkomplexe im Allgemeinen als Puffer wirken sind die pH-Werte ihrer wässrigen Lösungen in der Regel in einem weitem Bereich relativ stabil gegen Verdünnung und Säure- oder Basenzusatz.

Zur Einstellung des pH-Werts wässriger Lösungen der Polyelektrolytkomplexe eignen sich prinzipiell alle anorganischen oder organischen Säuren und Basen, insbesondere solche, die wasserlöslich sind. Geeignete Säuren sind z. B. Carbonsäuren, wie Milchsäure, Zitronensäure oder Weinsäure oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure. Geeignete Basen sind z. B. Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak sowie primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie Triethylamin, sowie Aminoalkohole, wie Triethanolamin, Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin oder 2-Amino-2-methylpropanol. Als Puffer eignen sich vorzugsweise Salze der oben genannten schwachen Säuren, bevorzugt Alkali- und Erdalkalimetallsalze, wie Natrium-, Kalium-, Ammonium- oder Magnesiumsalze. Bevorzugte Puffersubstanzen sind Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumpyrophosphat, Kaliumpyrophosphat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumhydrogencarbonat und/oder Natri-

## 7

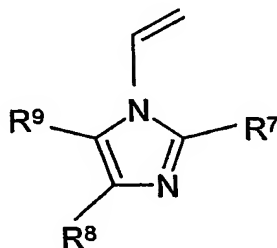
umborat. Die genannten pH-einstellenden Substanzen können sowohl einzeln als auch in Mischungen eingesetzt werden. Die Puffersubstanzen können zur Einstellung des pH-Werts gemeinsam oder auch jeweils einzeln zugegeben werden.

## 5 Monomer a)

Das in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzte Copolymer A1) enthält vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 7 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines Monomers a) einpolymerisiert. In einer speziellen Ausführungsform beträgt der Anteil an Monomeren a) höchstens 25 Gew.-%.

Bevorzugt enthält das Copolymer A1) als Monomer a) wenigstens eine N-Vinylimidazol-Verbindung der allgemeinen Formel (III)

15



(III)

einpolymerisiert, worin  $R^7$  bis  $R^9$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl stehen.

20

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:

25 Tabelle 1

$R^7$	$R^8$	$R^9$
H	H	H
Me	H	H
H	Me	H
H	H	Me
Me	Me	H
H	Me	Me
Me	H	Me
Ph	H	H

8

H	Ph	H
H	H	Ph
Ph	Me	H
Ph	H	Me
Me	Ph	H
H	Ph	Me
H	Me	Ph
Me	H	Ph

Me = Methyl

Ph = Phenyl

Bevorzugt als Monomere a) ist 1-Vinylimidazol (N-Vinylimidazol).

5

Monomer b)

Das in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzte Copolymer A1) enthält vorzugsweise 30 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 95 Gew.-%, insbesondere 45 bis 93 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, wenigstens eines weiteren, damit copolymerisierbaren Monomers b) einpolymerisiert. In einer speziellen Ausführungsform beträgt der Anteil an Monomeren b) mindestens 75 Gew.-%.

10

Bevorzugt enthält das Copolymer A1) zusätzlich wenigstens ein N-Vinyllactam b) einpolymerisiert. Als Monomere b) eignen sich unsubstituierte N-Vinyllactame und N-Vinyllactamderivate, die z. B. einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc., aufweisen können. Dazu zählen z. B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc. Bevorzugt werden N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam eingesetzt.

15

20

In einer speziellen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Komponente A1) ein Copolymer, das nur aus Monomereinheiten der zuvor genannten Monomere a) und b) besteht. Bevorzugt enthalten diese Copolymere A1) dann 0,5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers a) einpolymerisiert. Entsprechend enthalten diese Copolymere A1) bevorzugt 60 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 99 Gew.-%, insbesondere 80 bis 98 Gew.-% wenigstens eines Monomers b) einpolymerisiert.

25

30

In einer weiteren geeigneten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Komponente A1) ein Copolymer, das zusätzlich zu den zuvor genannten Monome-



ren a) und b) wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes Monomer einpolymerisiert enthält.

Monomer c)

5

Die Copolymere A1) können zusätzlich wenigstens ein von den Komponenten a) und b) verschiedenes, damit copolymerisierbares nichtionisches wasserlösliches Monomer c) einpolymerisiert enthalten.

10 Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren c) 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

15 Vorzugsweise ist die Komponente c) ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren, primären Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carboxyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen, Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diolen, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, die eine  
20 primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, Polyetheracrylaten und Mischungen davon.

Als Monomere c) geeignete offenkettige N-Vinylamidverbindungen sind beispielsweise  
25 N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylbutyramid.

Geeignete zusätzliche Monomere c) sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid,  
30 N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, Piperidiny(meth)acrylamid und Morpholinyl(meth)acrylamid.

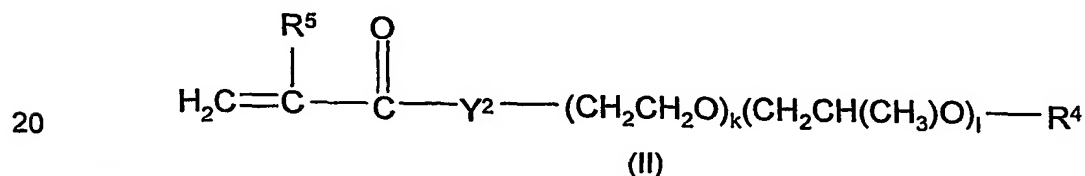
Geeignete zusätzliche Monomere c) sind weiterhin 2-Hydroxyethylacrylat,  
35 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat und 3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylat.  
40

Geeignete zusätzliche Monomere c) sind weiterhin 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, 2-Hydroxyethylethacrylamid, 2-Hydroxypropylacrylamid, 2-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxypropylacrylamid, 3-Hydroxypropylmethacrylamid, 3-Hydroxybutylacrylamid,

## 10

3-Hydroxybutylmethacrylamid, 4-Hydroxybutylacrylamid,  
4-Hydroxybutylmethacrylamid, 6-Hydroxyhexylacrylamid,  
6-Hydroxyhexylmethacrylamid, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylamid und  
3-Hydroxy-2-ethylhexylmethacrylamid.

5 Geeignete Monomere c) sind auch Polyetheracrylate, worunter im Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen verstanden werden. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, endständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindungen  
10 enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 150 bis 20 000 auf. Geeignete Polyetherole sind Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Polytetrahydrofurane und Alkylenoxidcopolymere. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und  
15 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxidcopolymere können die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere.  
Bevorzugt als Komponente c) sind Polyetheracrylate der allgemeinen Formel II



worin

25 die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

30  $\text{R}^4$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl steht,

$\text{R}^5$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht,

$\text{Y}^2$  für O oder  $\text{NR}^6$  steht, wobei  $\text{R}^6$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl steht,

35

Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

## 11

Bevorzugt steht  $R^5$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

- 5 Vorzugsweise steht  $R^4$  in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht  $Y^2$  in der Formel II für O oder NH.

10

Geeignete Polyetheracrylate c) sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol  $R^4$ -OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate c) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden.

20

Geeignete Polyetheracrylate sind auch Urethan(meth)acrylate mit Alkylenoxidgruppen. Derartige Verbindungen sind in der DE 198 38 851 (Komponente e2)) beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- 25 Die zuvor genannten Monomere c) können jeweils einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Monomer d)

- 30 Die Copolymere A1) können zusätzlich wenigstens ein wasserlösliches Monomer d) einpolymerisiert enthalten, das ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationogenen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen.

- 35 Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren d) 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

- 40 Bevorzugt handelt es sich bei den kationogenen und/oder kationischen Gruppen der Komponente d) um stickstoffhaltige Gruppen, wie primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen sowie quaternäre Ammoniumgruppen. Vorzugsweise handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Gruppen um tertiäre Aminogruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen. Geladene kationische Gruppen lassen sich aus den Aminstickstoffen entweder durch Protonierung oder durch Quaternisierung, z.B. mit den zuvor bei der Komponente a) genannten Säuren und Alkylierungsmitteln erzeugen. Dazu zählen z.B.

## 12

Carbonsäuren, wie Milchsäure, oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, oder als Alkylierungsmittel C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylhalogenide oder -sulfate, wie Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Eine Protonierung oder Quaternisierung kann im Allgemeinen sowohl vor als auch nach der Polymerisation erfolgen.

Geeignete Monomere d) sind die durch Protonierung oder Quaternisierung der Komponente a) erhältlichen Verbindungen. Beispiele für solche geladenen Monomere d) sind quaternisierte Vinylimidazole, insbesondere 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat.

Geeignete Verbindungen d) sind weiterhin die Ester von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen. Bevorzugte Aminoalkohole sind C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Aminoalkoholen, welche am Aminstickstoff C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-dialkyliert sind. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden als Säurekomponente Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt.

Bevorzugte Monomere d) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat und N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat.

Geeignete Monomere d) sind weiterhin die Amide der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, welche mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen. Bevorzugt sind Diamine, die eine tertiäre und eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen.

Geeignet als Monomere d) sind z.B. N-[2-(dimethylamino)ethyl]acrylamid, N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)-butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid und N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]methacrylamid.

Geeignete Monomere d) sind weiterhin N,N-Diallylamine und N,N-Diallyl-N-alkylamine und deren Säureadditionssalze und Quaternisierungsprodukte. Alkyl steht dabei vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl. Bevorzugt sind N,N-Diallyl-N-methylamin und N,N-Diallyl-N,N-dimethylammonium-Verbindungen, wie z. B. die Chloride und Bromide. Dazu zählt insbesondere N,N-Diallyl-N,N-dimethylammoniumchlorid (DADMAC).

## 13

Geeignete Monomere d) sind weiterhin von Komponente a) verschiedene vinyl- und allylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie 2- und 4-Vinylpyridin, 2- und 4-Allylpyridin, und die Salze davon.

- 5 Die zuvor genannten Monomere d) können jeweils einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Monomer e)

- 10 Die Copolymere A1) können zusätzlich wenigstens ein weiteres Monomer e) einpolymerisiert enthalten. Die zusätzlichen Monomere e) sind vorzugsweise ausgewählt unter Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkanolen, N-Alkyl- und N,N-Dialkylamidén  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe mindestens 9 weitere
- 15 Kohlenstoffatome aufweisen, Estern von Vinylalkohol und Allylalkohol mit  $C_1$ - $C_{30}$ -Monocarbonsäuren, Vinylethern, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden,  $C_1$ - $C_8$ -Monoolefinen, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei konjugierten Doppelbindungen und Mischungen davon.
- 20 Vorzugsweise beträgt der Anteil an Monomeren e) 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere.

- Geeignete zusätzliche Monomere e) sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat,
- 25 Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat,
- 30 Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behenyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissinyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon. Bevorzugte Monomere e) sind die Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und
- 35 Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkanolen.

- Geeignete zusätzliche Monomere e) sind weiterhin N-(n-Octyl)(meth)acrylamid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid, N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid, N-(n-Decyl)(meth)acrylamid,
- 40 N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid, N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid, N-Pentadecyl(meth)acrylamid, N-Palmityl(meth)acrylamid, N-Heptadecyl(meth)acrylamid, N-Nonadecyl(meth)acrylamid, N-Arrachinyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignocerenyl(meth)acrylamid, N-Cerotinyl(meth)acrylamid,

## 14

N-Melissinyl(meth)acrylamid, N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid, N-Linolenyl(meth)acrylamid, N-Stearyl(meth)acrylamid, N-Lauryl(meth)acrylamid.

- 5 Geeignete zusätzliche Monomere e) sind weiterhin Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Mischungen davon.

- 10 Geeignete zusätzliche Monomere e) sind weiterhin Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid und Mischungen davon.

Die zuvor genannten zusätzlichen Monomere e) können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

- 15 Vernetzer f)

Die Copolymere A1) können gewünschtenfalls wenigstens einen Vernetzer, d.h. eine Verbindung mit zwei oder mehr als zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten.

- 20 Vorzugsweise werden Vernetzer in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, verwendet.

- 25 Geeignete Vernetzer f) sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

- 30 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 35 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 40 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethy-

## 15

lolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die  
5 mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer f) sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise  
10 Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malon-  
15 säure, Weinsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Zitronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer f) sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure,  
20 Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Geeignet als Vernetzer f) sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z. B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien,  
25 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

Als Vernetzer f) sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und  
30 N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zwei-  
35 wertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z. B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer f) geeignet.

40 Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amid, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylharnstoff, Propylharnstoff oder Weinsäurediamid, z. B. N,N'-Divinylethylharnstoff oder N,N'-Divinylpropylharnstoff.

## 16

Weitere geeignete Vernetzer f) sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen f) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden wasserlösliche Vernetzer f) eingesetzt.

5

Besonders bevorzugte Vernetzer f) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, Pentaerythrittriallyl-  
ether, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit  
Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Poly-  
10 kyleneoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid  
und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer f) sind Pentaerythrittriallylether, Methylenbis-  
acrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Triallylamin und Triallylmonoalkylammonium-  
15 salze und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder  
Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetztem Glykol, Bu-  
tandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Bevorzugt sind Mittel, wobei das Copolymer A1)

20

- a) Vinylimidazol,
- b) N-Vinylpyrrolidon,
- c) wenigstens ein nichtionisches wasserlösliches Monomer, das ausgewählt ist un-  
ter N-Vinylamiden gesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und primären Amiden  
25  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-  
Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgrup-  
pe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen,
- d) wenigstens ein Monomer, das ausgewählt unter Säuresalzen und Quaternisie-  
rungsprodukten des Vinylimidazols, Dimethylaminopropylmethacrylsäureamid  
30 und den Säuresalz und Quaternisierungsprodukten des Dimethylaminopropyl-  
methacrylsäureamids,

einpolymerisiert enthält.

35

Bevorzugt sind Mittel, wobei das Copolymer A1)

- a) 0,5 bis 40 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- b) 20 bis 99 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams,
- 40 c) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiede-  
nen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -  
ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen  
und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,



einpolymerisiert enthält.

Desweiteren bevorzugt sind Mittel, wobei das Copolymer A1)

5

- a) 1 bis 20 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- b) 20 bis 80 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams,
- c) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- 10 d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,

einpolymerisiert enthält.

15

Desweiteren bevorzugt sind Mittel, wobei das Copolymer A1)

- a) 1 bis 10 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- b) 30 bis 70 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams,
- 20 c) 10 bis 40 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- d) 1 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,
- 25

einpolymerisiert enthält.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Copolymer A1) nur aus Wiederholungseinheiten, die sich von den zuvor genannten Monomeren a), b) und gegebenenfalls c) und/oder d) ableiten.

Bevorzugt bestehen diese Copolymere A1) aus Wiederholungseinheiten von:

- 35 a) 0,5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 35 Gew.-%, Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,
- b) 20 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, wenigstens eines N-Vinylactams,
- c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 45 Gew.-%, wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und
- 40 d) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen.

## 18

Die Herstellung der Copolymere A1) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, z.B. durch Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation. Bevorzugt ist die Herstellung durch Lösungs- oder Fällungspolymerisation.

- 5 Bevorzugte Lösemittel zur Lösungspolymerisation sind wässrige Lösungsmittel, wie Wasser und Gemische aus Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen
- 10 Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykolen mit zahlenmittleren Molekulargewichten bis etwa 3000, Glycerin und Dioxan. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch, beispielsweise in einem Wasser/Ethanol-Gemisch.
- 15 Die Fällungspolymerisation erfolgt beispielsweise in einem Ester, wie Essigsäureethylester oder Essigsäurebutylester als Lösungsmittel. Die resultierenden Polymerteilchen fallen aus der Reaktionslösung aus und können durch übliche Verfahren, wie Filtration mittels Unterdruck, isoliert werden. Bei der Fällungspolymerisation werden in der Regel Polymere mit höheren Molekulargewichten als bei der Lösungspolymerisation erhalten.
- 20 Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 30 bis 120 °C, besonders bevorzugt 40 bis 100 °C. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise unter atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt zwischen 1 und 5 bar.
- 25 Zur Herstellung der Polymerisate A1) können die Monomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren polymerisiert werden.
- 30 Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobisisobutyronitril, 2,2' - Azobis(2-amidinopropan)hydrochloride (V50 von Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.), oder 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie
- 35 z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/-Natriumhydroxymethansulfonat,  $H_2O_2/Cu^I$ .
- 40

Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannt-

ten Verbindungen, wie z.B. Schwefelverbindungen, z.B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure oder Dodecylmercaptan sowie Tribromchlor-methan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden. Ein bevorzugter Regler ist Cystein.

- 5 Zur Erzielung möglichst reiner Polymere mit geringem Restmonomergehalt kann sich an die Polymerisation (Hauptpolymerisation) ein Nachpolymerisationsschritt anschließen. Die Nachpolymerisation kann in Gegenwart desselben oder eines anderen Initiatorsystems wie die Hauptpolymerisation erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Nachpolymerisation mindestens bei der gleichen, vorzugsweise bei einer höheren Temperatur als die Hauptpolymerisation. Gewünschtenfalls kann der Reaktionsansatz im Anschluß an die Polymerisation oder zwischen dem ersten und dem zweiten Polymerisations-schritt einem Strippen mit Wasserdampf oder einer Wasserdampf-Destillation unterzo-gen werden.
- 10
- 15 Wird bei der Herstellung der Polymere ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z. B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden.
- 20 Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise bei einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 9, besonders bevorzugt von 6,5 bis 7,5. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt, wie eben-falls eingangs beschrieben, durch Zugabe einer geeigneten Säure oder durch Zugabe einer geeigneten Base.
- 25 Die erhaltenen flüssigen Polymerzusammensetzungen können durch verschiedene Trocknungsverfahren, wie z. B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrock-nung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Bevorzugt wird die Sprüh-trocknung eingesetzt. Die so erhaltenen Polymer-Trockenpulver lassen sich vorteilhaft-erweise durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut in eine wässrige Lösung
- 30 bzw. Dispersion überführen. Pulverförmige Copolymere haben den Vorteil einer besse-ren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit und zeigen in der Regel eine geringere Neigung für Keimbefall.

Polymer A2)

- 35 Die Polyelektrolytkomplexe A) umfassen neben wenigstens einem der zuvor genann-ten Copolymere A1) auch wenigstens ein Säuregruppen-haltiges Polymer A2).
- 40 Die Polyelektrolyt-Komplexe enthalten vorzugsweise Copolymer(e) A1) und Polymer(e) A2) in einem Gewichtsmengenverhältniss von etwa 50:1 bis 1:20, besonders bevorzugt von 20:1 bis 1:5.

Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere A2) sind z. B. durch radikalische Polymerisation  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monomere erhältlich. Dabei werden Mo-

## 20

nomere a2.1) eingesetzt, die wenigstens eine radikalisch polymerisierbare,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und wenigstens eine anionogene und/oder anionische Gruppe pro Molekül enthalten.

- 5 Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere A2) sind weiterhin Carbonsäuregruppen-haltige Polyurethane.

Vorzugsweise sind die Monomere a2.1) ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Mischungen davon.

10

Zu den Monomeren a2.1) zählen monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 25 vorzugsweise 3 bis 6 C-Atomen, die auch in Form ihrer Salze oder Anhydride eingesetzt werden können. Beispiele hierfür sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid,

15

Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Zu den Monomeren a2.1) zählen weiterhin die Halbesten von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 vorzugsweise 4 bis 6 C-Atomen, z. B. von Maleinsäure wie Maleinsäuremonomethylester. Zu den Monomeren a2.1) zählen auch monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, beispielsweise

20

Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylphosphonsäure und Allylphosphonsäure. Zu den Monomeren a2.1) zählen auch die Salze der zuvor genannten Säuren, insbesondere die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie die Salze mit den zuvor genannten Aminen. Die Monomere a2.1) können als solche oder als Mischungen untereinander eingesetzt werden. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich sämtlich auf die Säureform.

25

- 30 Vorzugsweise ist die Komponente a2.1) ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure,  $\alpha$ -Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Mischungen davon.

- 35 Besonders bevorzugt ist die Komponente a2.1) ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure und Mischungen davon.

Die zuvor genannten Monomere a2.1) können jeweils einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

40

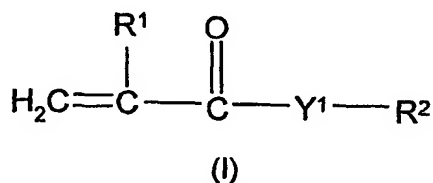
Prinzipiell eignen sich als Comonomere zur Herstellung der Polymere A2) die zuvor als Komponenten des Copolymers A1) genannten Verbindungen a) bis f) mit der Maßgabe, dass der Molanteil an anionogenen und anionischen Gruppen, die das Polymer A2)

## 21

einpolymerisiert enthält, größer ist als der Molanteil an kationogenen und kationischen Gruppen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführung enthalten die Polymere A2) wenigstens ein Monomer einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter den zuvor genannten Vernetzern f). Auf geeignete und bevorzugte Vernetzer f) wird Bezug genommen.

- 10 Desweiteren bevorzugt enthalten die Polymere A2) wenigstens ein Monomer a2.2) einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I)



worin

- 15  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht,  
 $\text{Y}^1$  für O, NH oder  $\text{NR}^3$  steht, und  
 20  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können

- 25 Bevorzugt steht  $\text{R}^1$  in der Formel I für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, insbesondere Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

- 30 Bevorzugt steht  $\text{R}^2$  in der Formel I für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl oder eine Gruppe der Formel  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

Wenn  $\text{R}^3$  für Alkyl steht, dann vorzugsweise für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl.

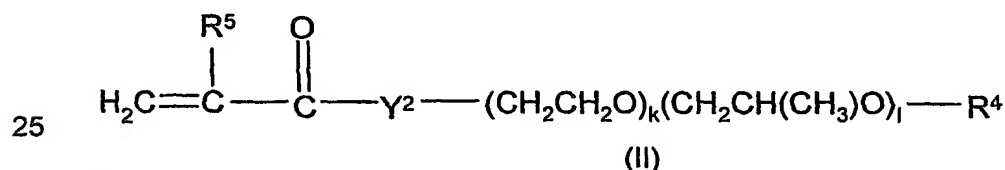
- 35 Geeignete Monomere a2.2) sind Methyl(meth)acrylat, Methylethacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Ethylethacrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylethacrylat, n-Octyl(meth)acrylat, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Nonyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, Myristyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Palmityl(meth)acrylat,  
 40 Heptadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Arrachinyl(meth)acrylat, Behe-  
 nyl(meth)acrylat, Lignocerenyl(meth)acrylat, Cerotinyl(meth)acrylat, Melissi-

## 22

nyl(meth)acrylat, Palmitoleinyl(meth)acrylat, Oleyl(meth)acrylat, Linolyl(meth)acrylat, Linolenyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Mischungen davon.

- 5 Geeignete Monomere a2.2) sind weiterhin Acrylsäureamid, Methacrylsäureamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, N-(n-Butyl)(meth)acrylamid, N-(tert.-Butyl)(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, Piperidiny(meth)acrylamid und Morpholinyl(meth)acrylamid,
- 10 N-(n-Octyl)(meth)acrylamid, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)(meth)acrylamid, N-Ethylhexyl(meth)acrylamid, N-(n-Nonyl)(meth)acrylamid, N-(n-Decyl)(meth)acrylamid, N-(n-Undecyl)(meth)acrylamid, N-Tridecyl(meth)acrylamid, N-Myristyl(meth)acrylamid, N-Pentadecyl(meth)acrylamid, N-Palmityl(meth)acrylamid,
- 15 N-Heptadecyl(meth)acrylamid, N-Nonadecyl(meth)acrylamid, N-Arachidyl(meth)acrylamid, N-Behenyl(meth)acrylamid, N-Lignocerenyl(meth)acrylamid, N-Cerotinyl(meth)acrylamid, N-Melissinyl(meth)acrylamid, N-Palmitoleinyl(meth)acrylamid, N-Oleyl(meth)acrylamid, N-Linolyl(meth)acrylamid, N-Linolenyl(meth)acrylamid,
- 20 N-Stearyl(meth)acrylamid und N-Lauryl(meth)acrylamid.

Desweiteren bevorzugt enthalten die Polymere A2) wenigstens ein Monomer a2.3) einpolymerisiert, das ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

R<sup>4</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl steht,

R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht,

Y<sup>2</sup> für O oder NR<sup>6</sup> steht, wobei R<sup>6</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl steht.

40

## 23

Bevorzugt steht in der Formel II k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

5 Bevorzugt steht R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

10 Vorzugsweise steht R<sup>4</sup> in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

Vorzugsweise steht Y<sup>2</sup> in der Formel II für O oder NH.

15 Geeignete Polyetheracrylate II) sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R<sup>4</sup>-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander  
20 oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate c) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden. Geeignete Polyetheracrylate II) sind auch Urethan(meth)acrylate mit Alkylenoxidgruppen. Derartige Verbindungen sind in der DE 198 38 851 (Komponente e2)) beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

25 Als Polymere A2) bevorzugte anionische Polymere sind beispielsweise Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Salze. Dazu zählen auch vernetzte Polymere der Acrylsäure, wie sie unter dem INCI-Namen Carbomer erhältlich sind. Derartige vernetzte Homopolymere der Acrylsäure sind beispielsweise  
30 kommerziell unter dem Namen Carbopol® von der Firma BF GOODRICH erhältlich. Bevorzugt sind auch hydrophob modifizierte vernetzte Polyacrylat Polymere, wie Carbopol® Ultrez 21 von der Firma Noveon.

35 Polyelektrolyt-Komplexe A) auf Basis von Homo- und Copolymerisaten von Acrylsäure und Methacrylsäure eignen sich in vorteilhafter Weise zur Formulierung als Gele, beispielsweise für Festigergele, sowie zur Formulierung von Schäumen.

40 Weitere Beispiele für geeignete anionische Polymere sind Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus (Meth)acrylsäure und Polyetheracrylaten, wobei die Polyetherkette mit einem C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylrest terminiert ist. Dazu zählen z.B. Acrylat/Beheneth-25-methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Aculyne® von der Firma Rohm und Haas erhältlich sind. Besonders geeignete Polymere sind

weiterhin Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luvimer® 100P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z. B. Luvimer® MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weitere Vinylester (z. B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, gegebenenfalls mit Alkohol umgesetzt, anionische Polysiloxane, z. B. carboxyfunktionelle Polysiloxane, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z. B. Luviskol® VBM), Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, wie z. B. C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylester der Meth(acrylsäure), C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylester, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylether und Hyaluronsäure. Beispiele für anionische Polymere sind weiterhin Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (National Starch) und Gafset® (GAF) im Handel sind und Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Weitere geeignete Polymere sind das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer und Natriumsulfonat-haltige Polyamide oder Natriumsulfonat-haltige Polyester.

Weiterhin umfasst die Gruppe der geeigneten anionischen Polymere beispielhaft Balance® CR (National Starch; Acrylate Copolymer), Balance® 0/55 (National Starch; Acrylate Copolymer), Balance® 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylate/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylen/Ethylmaleimid/Hydroxyethylmaleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP / National Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylate Copolymer), Allianz® LT-120 (ISP / Rohm & Haas; Acrylat/C1-2 Succinat/Hydroxyacrylat Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloylethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/ Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer® 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Advantage® LC55 und LC80 oder LC A und LC E, Advantage® Plus (ISP; VA/Butyl Maleate/Isobornyl Acrylate Copolymer), Aculyne® 258 (Rohm & Haas; Acrylat/ Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® P.U.R. (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF), Eastman® AQ 48 (Eastman), Styleze® CC-10 (ISP; VP/DMPA Acrylates Copolymer), Styleze® 2000 (ISP; VP/Acrylates/Lauryl Methacrylate Copolymer), DynamX (National Starch; Polyurethane-14 AMP-Acrylates Copolymer), Resyn XP (National Starch; Acrylates/Octylacrylamide Copolymer), Fixomer A-30 (Ondeo Nalco; Polymethacrylsäure (und) Acrylamidomethylpropansulfonsäure), Fixate G-100 (Noveon; AMP-Acrylates/Allyl Methacrylate Copolymer).

Geeignete Copolymere A2) sind auch die in der US 3,405,084 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl- Cycloalkyl- und Aryl(meth)acrylaten und Acrylsäure. Geeignete Copolymere A2) sind weiterhin die in der EP-A-0 257 444 und EP-



## 25

A-0 480 280 beschriebenen Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, tert.-Butyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure. Geeignete Copolymere A2) sind weiterhin die in der DE-A-42 23 066 beschriebenen Copolymere, die wenigstens einen (Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylsäure sowie N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylcaprolactam einpolymerisiert enthalten. Auf die Offenbarung dieser Dokumente wird hier Bezug genommen.

Die Herstellung der zuvor genannten Polymere A2) erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, wie zuvor für die Copolymere A1) beschrieben.

Geeignete Carbonsäuregruppen-haltige Polymere A2) sind weiterhin Carbonsäuregruppen-haltige Polyurethane.

Die EP-A-636361 offenbart geeignete Blockcopolymere mit Polysiloxanblöcken und Polyurethan-/Polyharnstoffblöcken, die Carbonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen aufweisen. Geeignete siliconhaltige Polyurethane sind auch in der WO 97/25021 und der EP-A-751 162 beschrieben.

Geeignete Polyurethane sind auch in der DE-A-42 25 045 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Diese Polyurethane sind prinzipiell aufgebaut aus

- i) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- ii) mindestens einem Carbonsäuregruppen enthaltenden Diol oder einem Salz davon und
- iii) mindestens einem Polyisocyanat.

Bei der Komponente i) handelt es sich z.B. um Diole, Diamine, Aminoalkohole, und Mischungen davon. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 56 bis 280. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein.

Brauchbare Diole i) sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethylol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexaethylenglykol und Mischungen davon. Bevorzugt werden Neopentylglykol und/oder Cyclohexandimethylol eingesetzt. Geeignete Aminoalkohole i) sind z. B. 2-Aminoethanol, 2-(N-Methylamino)ethanol, 3-Aminopropanol, 4-Aminobutanol, 1-Ethylaminobutan-2-ol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 4-Methyl-4-aminopentan-2-ol etc. Geeignete Diamine i) sind z. B. Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan und

1,6-Diaminohexan sowie  $\alpha,\omega$ -Diaminopolyether, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.

- Bei der Komponente i) kann es sich auch um ein Polymerisat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5 000, bevorzugt etwa 400 bis 4 000, insbesondere 500 bis 3 000. Brauchbare Polymerisate i) sind z. B. Polyesterdiole, Polyetherole und Mischungen davon. Polyetherole sind vorzugsweise Polyalkylenglykole, z. B. Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane etc., Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Geeignete Polytetrahydrofurane i) können durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z. B. Schwefelsäure oder Fluor Schwefelsäure, hergestellt werden. Derartige Herstellungsverfahren sind dem Fachmann bekannt. Brauchbare Polyesterdiole i) weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis 5 000, bevorzugt 500 bis 3 000, insbesondere 600 bis 2 000, auf. Als Polyesterdiole i) kommen alle diejenigen in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, insbesondere solche auf Basis aromatischer Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Na- oder K-Sulfoisophthalsäure etc., aliphatischer Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Bernsteinsäure etc., und cycloaliphatischer Dicarbonsäuren, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Als Diole kommen insbesondere aliphatische Diole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, 1,4-Dimethylolcyclohexan, etc. Geeignete Verbindungen ii), die zwei aktive Wasserstoffatome und mindestens eine Carbonsäuregruppe pro Molekül aufweisen, sind z. B. Dimethylolpropansäure und Mischungen, die Dimethylolpropansäure enthalten.
- Bei der Komponente iii) handelt es sich um übliche aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate, wie Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Methyldiphenyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische, o- und m-Xylylendiisocyanat, 1,5-Naphthyldiisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Mischungen davon, insbesondere Isophorondiisocyanat und/oder Dicyclohexylmethandiisocyanat. Gewünschtenfalls können bis zu 3 Mol-% der genannten Verbindungen durch Triisocyanate ersetzt sein.

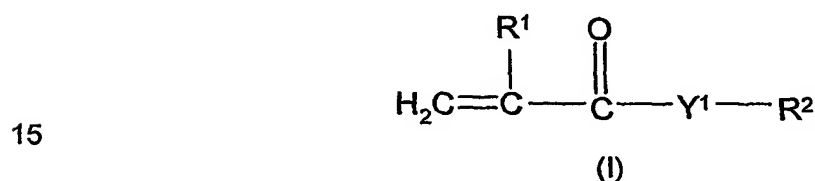
- Die Herstellung der Polyurethanpolymere A2) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Die Temperatur liegt dabei im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 40 bis 140 °C, bevorzugt etwa 60° bis 100 °C. Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in einem geeigneten inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind aprotisch polare Lösungsmittel, z. B. Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid und bevorzugt Ke-

tone, wie Aceton und Methylethylketon. Vorzugsweise erfolgt die Reaktion unter einer Inertgasatmosphäre, wie z. B. unter Stickstoff.

- 5 Die Säuregruppen der Polymere A2) können teilweise oder vollständig neutralisiert sein. Dann liegt wenigstens ein Teil der Säuregruppen in deprotonierter Form vor, wobei die Gegenionen vorzugsweise ausgewählt sind unter Alkalimetallionen, wie Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ammoniumionen und deren organischen Derivaten etc.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemässen Mittel in Form eines Sprays vor. Diese Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A), bei dem das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

- i) 60 bis 90 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

- 20 R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht,

Y<sup>1</sup> für O, NH oder NR<sup>3</sup> steht, und

- 25 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

- 30 ii) 10 bis 25 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

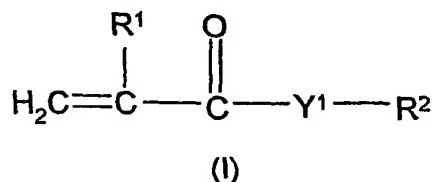
- iii) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) und ii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

- 35 einpolymerisiert enthält oder wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2) ein Polyurethan ist.

- 40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemässen Mittel in Form einer Mousse vor. Diese Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A), bei dem das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

28

- i) 45 bis 85 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



5

worin

$\text{R}^1$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht,

10

$\text{Y}^1$  für O, NH oder  $\text{NR}^3$  steht, und

15

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

- ii) 20 bis 55 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

20

- iii) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) und ii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

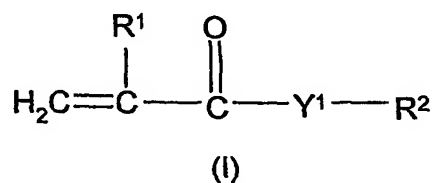
einpolymerisiert enthält.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die erfindungsgemässen Mittel in Form eines Gels vor. Diese Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A), bei dem das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

30

- i) 45 bis 85 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



35

worin

$\text{R}^1$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht,

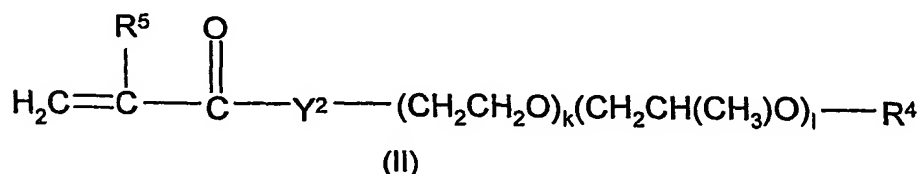
## 29

$Y^1$  für O, NH oder  $NR^3$  steht, und

$R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

ii) 20 bis 60 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

iii) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel II



worin

die Reihenfolge der Alkyleneoxeinheiten beliebig ist,

k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

$R^4$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl, bevorzugt  $C_{12}$ - $C_{26}$ -Alkyl, steht,

$R^5$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl steht,

$Y^2$  für O oder  $NR^6$  steht, wobei  $R^6$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkyl steht,

iv) 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) bis iii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers, und

v) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,

einpolymerisiert enthält.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten Mittel in Form eines Gels wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A), bei dem das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

i) 90 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

## 30

- ii) 0 bis 9,9 Gew.-% wenigstens eines von der Komponente i) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,
- 5 iii) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,
- einpolymerisiert enthält.

10 Die zuvor beschriebenen Polyelektrolytkomplexe A) eignen sich hervorragend zur Herstellung kosmetischer und pharmazeutischer Mittel. Sie dienen dabei z.B. als polymere Filmbildner in Zubereitungen für die Körperpflege, was die Anwendung kosmetischer Zubereitungen auf keratinösen Oberflächen wie Haut, Haar, Nägel sowie auch Mundpflegepräparate beinhaltet. Sie universell in den verschiedensten kosmetischen Zubereitungen einsetzbar und einformulierbar und mit den üblichen Komponenten verträglich.

15 Bei gleichem Feststoffgehalt zeigen sie im Allgemeinen deutlich geringere Viskositäten als wässrige Zubereitungen auf Basis von aus dem Stand der Technik bekannten Polymeren. Sie erlauben somit die Formulierung von flüssigen bis gelförmigen Produkten mit höheren Feststoffgehalten und zeichnen sich durch verbesserte Conditionereigenschaften aus.

20 Kosmetisch akzeptabler Träger B)

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen einen kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Träger B) auf, der ausgewählt ist unter

- 25 i) Wasser,
- ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen, insbesondere Ethanol,
- 30 iii) Ölen, Fetten, Wachsen,
- iv) von iii) verschiedenen Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,
- 35 v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,
- vi) Fettsäuren,
- 40 vii) Fettalkoholen,
- viii) Treibgasen,

und Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen z.B. eine Öl- bzw. Fettkomponente B) auf, die ausgewählt ist unter: Kohlenwasserstoffen geringer Polarität, wie Mineralölen; linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise mit mehr als 8 C-Atomen, wie Tetradecan, Hexadecan, Octadecan etc.; cyclischen Kohlenwasserstoffen, wie Decahydronaphthalin; verzweigten Kohlenwasserstoffen; tierischen und pflanzlichen Ölen; Wachsen; Wachsestern; Vaseline; Estern, bevorzugt Estern von Fettsäuren, wie z. B. die Ester von C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Monoalkoholen mit C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäuren, wie Isopropylisostearat, n-Propylmyristat, iso-Propylmyristat, n-Propylpalmitat, iso-Propylpalmitat, Hexacosanylpalmitat, Octacosanylpalmitat, Triacontanypalmitat, Dotriacontanylpalmitat, Tetratriacontanylpalmitat, Hexacosanylstearat, Octacosanylstearat, Triacontanylstearat, Dotriacontanylstearat, Tetratriacontanylstearat; Salicylaten, wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Salicylaten, z. B. Octylsalicylat; Benzoatestern, wie C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylbenzoaten, Benzylbenzoat; anderen kosmetischen Estern, wie Fettsäuretriglyceriden, Propylenglykolmonolaurat, Polyethylenglykolmonolaurat, C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylactaten, etc. und Mischungen davon.

Geeignete Siliconöle B) sind z. B. lineare Polydimethylsiloxane, Poly(methylphenylsiloxane), cyclische Siloxane und Mischungen davon. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polydimethylsiloxane und Poly(methylphenylsiloxane) liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 1000 bis 150000 g/mol. Bevorzugte cyclische Siloxane weisen 4- bis 8-gliedrige Ringe auf. Geeignete cyclische Siloxane sind z. B. unter der Bezeichnung Cyclomethicon kommerziell erhältlich.

Bevorzugte Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind ausgewählt unter Paraffin und Paraffinölen; Vaseline; natürlichen Fetten und Ölen, wie Castoröl, Sojaöl, Erdnussöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sesamöl, Avocadoöl, Kakaobutter, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Ricinusöl, Lebertran, Schweineschmalz, Walrat, Spermacetöl, Spermöl, Weizenkeimöl, Macadamianussöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl; Fettalkoholen, wie Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol; Fettsäuren, wie Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und davon verschiedenen gesättigten, ungesättigten und substituierten Fettsäuren; Wachsen, wie Bienenwachs, Carnaubawachs, Candillawachs, Walrat sowie Mischungen der zuvor genannten Öl- bzw. Fettkomponenten.

Geeignete kosmetisch und pharmazeutisch verträgliche Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind in Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Verlag Hüthig, Heidelberg, S. 319 - 355 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.

Geeignete hydrophile Träger B) sind ausgewählt unter Wasser, 1-, 2- oder mehrwertigen Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbit, etc.

## 32

Bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln kann es sich um hautkosmetische, haarkosmetische, dermatologische, hygienische oder pharmazeutische Mittel handeln. Aufgrund ihrer filmbildenden Eigenschaften eignen sich die zuvor beschriebenen Polyelektrolytkomplexe A) insbesondere als Zusatzstoffe für Haar- und Hautkosmetika.

5

Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Mittel in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste vor. Gewünschtenfalls können auch Liposomen oder Mikrosphären eingesetzt werden.

- 10 Die erfindungsgemäßen kosmetisch oder pharmazeutisch aktiven Mittel können zusätzlich kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sowie Hilfsstoffe enthalten.

- 15 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens einen wie vorstehend definierten Polyelektrolytkomplex A), wenigstens einen wie vorstehend definierten Träger B) und wenigstens einen davon verschiedenen Bestandteil, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren,
- 20 Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweisshydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumen, Antistatika, Emollienzen und Weichmachern.

- 25 Übliche Verdickungsmittel in derartigen Formulierungen sind vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide und deren Derivate, wie Xanthan-gum, Agar-Agar, Alginate oder Tylosen, Cellulosederivate, z. B. Carboxymethylcellulose oder Hydroxycarboxymethylcellulose, Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Bevorzugt werden nichtionische Verdicker eingesetzt.

30

- Geeignete kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sind z. B. färbende Wirkstoffe, Haut- und Haarpigmentierungsmittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Bleichmittel, Keratin-härtende Stoffe, antimikrobielle Wirkstoffe, Lichtfilterwirkstoffe, Repellentwirkstoffe, hyperemisierend wirkende Stoffe, keratolytisch und keratoplastisch
- 35 wirkende Stoffe, Antischuppenwirkstoffe, Antiphlogistika, keratinisierend wirkende Stoffe, antioxidativ bzw. als Radikalfänger aktive Wirkstoffe, hautbefeuchtende oder -feuchthaltende Stoffe, rückfettende Wirkstoffe, antierythematös oder antiallergisch aktive Wirkstoffe und Mischungen davon.

40

- Künstlich hautbräunende Wirkstoffe, die geeignet sind, die Haut ohne natürliche oder künstliche Bestrahlung mit UV-Strahlen zu bräunen, sind z. B. Dihydroxyaceton, Alloxan und Walnussschalenextrakt. Geeignete Keratin-härtende Stoffe sind in der Regel Wirkstoffe, wie sie auch in Antitranspirantien eingesetzt werden, wie z. B. Kaliumaluminiumsulfat, Aluminiumhydroxychlorid, Aluminiumlactat, etc. Antimikrobielle Wirkstoffe



- werden eingesetzt, um Mikroorganismen zu zerstören bzw. ihr Wachstum zu hemmen und dienen somit sowohl als Konservierungsmittel als auch als desodorierend wirkender Stoff, welcher die Entstehung oder die Intensität von Körpergeruch vermindert. Dazu zählen z. B. übliche, dem Fachmann bekannte Konservierungsmittel, wie
- 5 p-Hydroxybenzoesäureester, Imidazolidinyl-Harnstoff, Formaldehyd, Sorbinsäure, Benzoessäure, Salicylsäure, etc. Derartige desodorierend wirkende Stoffe sind z. B. Zinkricinoleat, Triclosan, Undecylensäurealkylolamide, Citronensäuretriethylester, Chlorhexidin etc. Geeignete Lichtfilterwirkstoffe sind Stoffe, die UV-Strahlen im UV-B- und/oder UV-A-Bereich absorbieren. Geeignete UV-Filter sind z. B. 2,4,6-Triaryl-1,3,5-
- 10 triazine, bei denen die Arylgruppen jeweils wenigstens einen Substituenten tragen können, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Hydroxy, Alkoxy, speziell Methoxy, Alkoxycarbonyl, speziell Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl und Mischungen davon. Geeignet sind weiterhin p-Aminobenzoessäureester, Zimtsäureester, Benzophenone, Campherderivate sowie UV-Strahlen abhaltende Pigmente, wie Titandioxid, Talkum
- 15 und Zinkoxid. Geeignete Repellentwirkstoffe sind Verbindungen, die in der Lage sind, bestimmte Tiere, insbesondere Insekten, vom Menschen abzuhalten oder zu vertreiben. Dazu gehört z. B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, N,N-Diethyl-m-toluamid etc. Geeignete hyperemisierend wirkende Stoffe, welche die Durchblutung der Haut anregen, sind z. B. ätherische Öle, wie Latschenkiefer, Lavendel, Rosmarin, Wacholderbeer, Ross-
- 20 kastanienextrakt, Birkenblätterextrakt, Heublumenextrakt, Ethylacetat, Campher, Menthol, Pfefferminzöl, Rosmarinextrakt, Eukalyptusöl, etc. Geeignete keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe sind z. B. Salicylsäure, Kalziumthioglykolat, Thioglykolsäure und ihre Salze, Schwefel, etc. Geeignete Antischuppen-Wirkstoffe sind z. B. Schwefel, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelricinolpolyethoxylat,
- 25 Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion, etc. Geeignete Antiphlogistika, die Hautreizungen entgegenwirken, sind z. B. Allantoin, Bisabolol, Dragosantol, Kamillenextrakt, Panthenol, etc.
- 30 Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel können als kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirkstoff (wie auch gegebenenfalls als Hilfsstoff) wenigstens ein kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptables Polymer enthalten, das sich von den Polymeren unterscheidet, die den erfindungsgemäß eingesetzten Polyelektrolytkomplex bilden. Dazu zählen ganz allgemein kationische, amphotere und neutrale Polymere.
- 35 Geeignete Polymere sind z.B. kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z. B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luvi-
- 40 quat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidocopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan. Geeignete kationische (quaternisierte) Polymere sind auch Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxy-

## 34

ethylcellulose mit kationischen Gruppen) und kationische Polymere auf pflanzlicher Basis, z. B. Guarpolymere, wie die Jaguar®-Marken der Fa. Rhodia.

5 Weitere geeignete Polymere sind auch neutrale Polymere, wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und andere Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate. Dazu zählt beispielsweise Luviflex® Swing (teilverseiftes Copolymerisat von Polyvinylacetat und Polyethylenglykol, Fa. BASF).

10 Geeignete Polymere sind auch nichtionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z. B. Luviskol® Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z. B. Luviskol® VA 37 (BASF); Polyamide, z. B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen, wie sie z. B. in der DE-A-43 33 238 beschrieben sind.

20 Geeignete Polymere sind auch amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (National Starch) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®).

30 Geeignete Polymere sind auch nichtionische, siloxanhaltige, wasserlösliche oder -dispergierbare Polymere, z. B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).

35 Die Formulierungsgrundlage erfindungsgemäßer pharmazeutischer Mittel enthält bevorzugt pharmazeutisch akzeptable Hilfsstoffe. Pharmazeutisch akzeptabel sind die im Bereich der Pharmazie, der Lebensmitteltechnologie und angrenzenden Gebieten bekanntermaßen verwendbaren Hilfsstoffe, insbesondere die in einschlägigen Arzneibüchern (z. B. DAB Ph. Eur. BP NF) gelisteten sowie andere Hilfsstoffe, deren Eigenschaften einer physiologischen Anwendung nicht entgegenstehen.

40 Geeignete Hilfsstoffe können sein: Gleitmittel, Netzmittel, emulgierende und suspendierende Mittel, konservierende Mittel, Antioxidantien, Antireizstoffe, Chelatbildner, Emulsionsstabilisatoren, Filmbildner, Gelbildner, Geruchsmaskierungsmittel, Harze, Hydrokolloide, Lösemittel, Lösungsvermittler, Neutralisierungsmittel, Permeations-

## 35

beschleuniger, Pigmente, quaternäre Ammoniumverbindungen, Rückfettungs- und Überfettungsmittel, Salben-, Creme- oder Öl-Grundstoffe, Siliconderivate, Stabilisatoren, Sterilantien, Treibmittel, Trocknungsmittel, Trübungsmittel, Verdickungsmittel, Wachse, Weichmacher, Weißöle. Eine diesbezügliche Ausgestaltung beruht auf fachmännischem Wissen, wie sie beispielsweise in Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4. Aufl., Aulendorf: ECV-Editio-Kantor-Verlag, 1996, dargestellt sind.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen dermatologischen Mittel können die Wirkstoffe mit einem geeigneten Hilfsstoff (Exzipient) vermischt oder verdünnt werden. Exzipienten können feste, halb feste oder flüssige Materialien sein, die als Vehikel, Träger oder Medium für den Wirkstoff dienen können. Die Zumischung weiterer Hilfsstoffe erfolgt gewünschtenfalls in der dem Fachmann bekannten Weise. Weiterhin sind die Polymere P) und Dispersionen Pd) geeignet als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) oder Bindemittel(n) für feste Arzneiformen. Sie können auch in Cremes und als Tablettenüberzugsmittel und Tablettenbindemittel verwendet werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Hautreinigungsmittel.

Bevorzugte Hautreinigungsmittel sind Seifen von flüssiger bis gelförmiger Konsistenz, wie Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasiveseifen und Syndets, pasteuse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, flüssige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, wie Waschlotionen, Duschbäder und -gele, Schaumbäder, Ölbäder und Scrub-Präparate, Rasierschäume, -lotionen und -cremes.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um kosmetische Mittel zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemittel oder Zubereitungen für die dekorative Kosmetik.

Geeignete hautkosmetische Mittel sind z. B. Gesichtswässer, Gesichtsmasken, Deodorantien und andere kosmetische Lotionen. Mittel für die Verwendung in der dekorativen Kosmetik umfassen beispielsweise Abdeckstifte, Theaterfarben, Mascara und Lidschatten, Lippenstifte, Kajalstifte, Eyelinern, Rouges, Puder und Augenbrauenstifte.

Außerdem können die Polyelektrolytkomplexe A) verwendet werden in Nose-Strips zur Porenreinigung, in Antiaknemitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln sowie in der Babypflege.

Bei den erfindungsgemäßen Hautpflegemitteln handelt es sich insbesondere um W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscrmes, Anti-

## 36

faltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflege-  
lotionen und Feuchthalte-  
lotionen.

5 Hautkosmetische und dermatologische Mittel auf Basis der zuvor beschriebenen Poly-  
elektrolytkomplexe A) zeigen vorteilhafte Wirkungen. Die Polymere können unter ande-  
rem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Haut-  
gefühls beitragen. Die Polymere können auch als Verdicker in den Formulierungen  
wirken. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulier-  
10 ungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

10 Hautkosmetische und dermatologische Mittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen  
Polyelektrolytkomplex A) in einem Anteil von etwa 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise  
0,01 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht des Mittels.

15 Besonders Lichtschutzmittel auf Basis der Polyelektrolytkomplexe A) besitzen die Ei-  
genschaft, die Verweilzeit der UV-absorbierenden Inhaltsstoffe im Vergleich zu gängi-  
gen Hilfsmitteln wie Polyvinylpyrrolidon zu erhöhen.

20 Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in einer zur Haut-  
pflege geeigneten Form, wie z. B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Mousse, Milch, Spray  
(Pumpspray oder treibmittelhaltiger Spray) oder Lotion appliziert werden.

25 Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den Polyelektrolytkomplexen A)  
und geeigneten Trägern noch weitere in der Hautkosmetik übliche Wirkstoffe und Hilfs-  
stoffe, wie zuvor beschrieben, enthalten. Dazu zählen vorzugsweise Emulgatoren,  
Konservierungsmittel, Parfümöle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E  
und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tö-  
nungsmittel, Bräunungsmittel, Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-  
30 Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silicone,  
Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

35 Bevorzugte Öl- und Fettkomponenten der hautkosmetischen und dermatologischen  
Mittel sind die zuvor genannten mineralischen und synthetischen Öle, wie z. B. Paraffi-  
ne, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen,  
tierische und pflanzliche Öle, wie z. B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl,  
Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie z. B. Triglyceride von C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-  
Fettsäuren, Wachsester, wie z. B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin  
und acetyliertes Lanolin sowie Mischungen davon.

40 Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Polymeren ab-  
mischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

## 37

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften wie z. B. Verbesserung des Anfassgefühls, des Spreitverhaltens, der Wasserresistenz und/oder der Bindung von Wirk- und Hilfsstoffen, wie Pigmenten, können die hautkosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Siliconverbindungen enthalten. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyethersiloxane oder Siliconharze.

Die Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren.

Bevorzugt liegen die kosmetischen und dermatologischen Mittel in Form von Emulsionen insbesondere als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch möglich, andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salbengrundlagen, usw.

Die Herstellung von Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden. Die Emulsionen enthalten neben wenigstens einem Polyelektrolytkomplex A) in der Regel übliche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbesondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser. Die Auswahl der Emulsionstyp-spezifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989, dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Eine geeignete Emulsion, z. B. für eine Hautcreme etc., enthält im Allgemeinen eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist. Zur Bereitstellung der wässrigen Phase kann ein Polyelektrolytkomplex A) eingesetzt werden.

Bevorzugte Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsionen enthalten sein können, sind: Kohlenwasserstofföle, wie Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalliner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophylumöl, Lanolin und Derivate davon, Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-Öl, Hoplostethus-Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphärendruck bei ca. 250 °C und deren Destillationsendpunkt bei 410 °C liegt, wie z. B. Vaselineöl; Ester gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z. B. i-Propyl-, Butyl- oder Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Siliconglykol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Neben den Polyelektrolytkomplexen A) können auch Wachse verwendet werden, wie z. B. Carnaubawachs, Candillawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

5

Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Emulsion als O/W-Emulsion vorliegen. Eine derartige Emulsion enthält üblicherweise eine Ölphase, Emulgatoren, die die Ölphase in der Wasserphase stabilisieren, und eine wässrige Phase, die üblicherweise verdickt vorliegt. Als Emulgatoren kommen vorzugsweise O/W-Emulgatoren, wie Polyglycerin-  
10 ester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride, in Betracht.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Duschgel, eine Shampoo-Formulierung oder ein Badepräparat.

15

Solche Formulierungen enthalten wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A) sowie üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und/oder nichtionische Tenside als Cotenside. Weitere geeignete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe sind im Allgemeinen ausgewählt unter Lipiden, Parfümölen, Farbstoffen, organischen Säuren,  
20 Konservierungsstoffen und Antioxidantien sowie Verdickern/Gelbildnern, Hautkonditioniermitteln und Feuchthaltemitteln.

Diese Formulierungen enthalten vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% Tenside, bezogen auf das  
25 Gesamtgewicht der Formulierung.

In den Wasch-, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

30

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und  
35 Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

Dazu zählen z. B. Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

40

## 39

Geeignete amphotere Tenside sind z. B. Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.

- 5 Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

- 10 Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminooxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglycoside oder Sorbitanetherester geeignet.

- 15 Außerdem können die Wasch-, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

- 20 Weiterhin können die Duschgel-/Shampoo-Formulierungen Verdicker, wie z. B. Kochsalz, PEG-55, Propyleneglykol-Oleat, PEG-120-Methylglucosediololeat und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

- 25 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Haarbehandlungsmittel.

- Erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthalten vorzugsweise wenigstens einen Polyelektrolytkomplex A) in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

- 30 Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel in Form eines Schaumfestigers, Haarmousses, Haargels, Shampoos, Haarsprays, Haarschaums, Spitzenfluids, Egalisierungsmittels für Dauerwellen, Haarfärbe- und -bleichmittels oder "Hot-Oil-Treatments" vor. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion  
35 oder Wachs appliziert werden. Haarsprays umfassen dabei sowohl Aerosolsprays als auch Pumpsprays ohne Treibgas. Haarschäume umfassen sowohl Aerosolschäume wie auch Pumpschäume ohne Treibgas. Haarsprays und Haarschäume umfassen vorzugsweise überwiegend oder ausschließlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare Komponenten. Sind die in den erfindungsgemäßen Haarsprays und Haarschäumen  
40 eingesetzten Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodispersionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 350 nm, bevorzugt 1 bis 250 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte dieser Präparate liegen dabei üblicherweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%. Diese

## 40

Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

5 Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),
- 10 b) 20 bis 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines Treibgases,
- d) 0 bis 5 Gew.-% wenigstens eines Emulgators,
- 15 e) 0 bis 3 Gew.-% wenigstens eines Verdickers, sowie
- f) bis zu 25 Gew.-% weitere Bestandteile.

20 Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z. B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

25 Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d. h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächenaktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z. B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Salze, Feuchthaltemittel, 30 Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.

Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

35 Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise die zuvor genannten kationischen, anionischen, neutralen, nichtionischen und amphoteren Polymere, auf die hier Bezug genommen wird.

40 Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyaryalkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA).



Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten Spray-Zubereitungen

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),
- b) 20 bis 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 0 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Treibmittel,
- d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile.

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a), Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaarschäume enthält

- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),
- b) 55 bis 99,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
- c) 5 bis 20 Gew.-% eines Treibmittel,
- d) 0,1 bis 5 Gew.-% eines Emulgators,
- e) 0 bis 10 Gew.-% weitere Bestandteile.

Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise eingesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter sein.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind Laurethe, z. B. Laureth-4; Cetethe, z. B. Cetheth-1, Polyethylenglycolcetyl ether; Cetearthe, z. B. Cetheareth-25, Polyglycolfettsäureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.

Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyl dimethyl-2-hydroxyethyl ammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).

Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefin sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und

## 42

Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

- 5 Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:
- a) 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),
  - b) 80 bis 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol,
  - c) 0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, eines Gelbildners,
  - 10 d) 0 bis 20 Gew.-% weitere Bestandteile.

- Im Allgemeinen wirken die erfindungsgemäß eingesetzten Polyelektrolytkomplexe A) bereits "selbstverdickend", so dass in vielen Fällen bei der Herstellung von Gelen auf den Einsatz von Gelbildnern verzichtet werden kann. Ihr Einsatz kann jedoch von Vor-
- 15 teil sein, um spezielle rheologische oder andere anwendungstechnische Eigenschaften der Gele einzustellen. Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI), Cellulosederivate, z. B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z. B. Xanthangummi,
- 20 Capryl/Caprin-Triglycerid, Natriumacrylat-Copolymere, Polyquaternium-32 (und) Paraffinum Liquidum (INCI), Natriumacrylat-Copolymere (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyltrimoniumchlorid/Acrylamid-Copolymere, Steareth-10 Alkylether Acrylat-Copolymere, Polyquaternium-37 (und) Paraffinum Liquidum (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (und) Propylenglycoldicapratdicaprylat
- 25 (und) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Polyelektrolytkomplexe A) können in kosmetischen Zubereitungen als Konditioniermittel eingesetzt werden.

- 30 Die erfindungsgemäßen Polyelektrolytkomplexe A) können bevorzugt in Shampooformulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel eingesetzt werden. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten
- a) 0,05 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Polyelektrolytkomplexes A),
  - 35 b) 25 bis 94,95 Gew.-% Wasser,
  - c) 5 bis 50 Gew.-% Tenside,
  - c) 0 bis 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels,
  - d) 0 bis 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile.

- 40 In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate,

## 43

- Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoysarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und
- 5 Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.
- Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.
- 10
- Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate.
- 15
- Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.
- 20
- Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide,
- 25 Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.
- Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z. B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.
- 30
- In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den Polyelektrolytkomplexen A) eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise die zuvor genannten kationischen Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/
- 35 N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyaryalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen.
- 40

dungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Polyelektrolyt-Komplexes, wie zuvor definiert, als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für feste Arzneiformen, zur Modifizierung rheologischer Eigenschaften, als oberflächenaktive Verbindung, als oder in Klebemittel(n) sowie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.
- Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele

1. Herstellung von Copolymerisaten (Lösungspolymerisation)

#### Beispiel 23: Copolymer aus VP/VI/MAM

- Zulauf 1: Monomerengemisch aus:
- |       |                                      |
|-------|--------------------------------------|
| 120 g | Vinylpyrrolidon                      |
| 40 g  | Vinylimidazol                        |
| 467 g | Methacrylsäureamid (15 % ige Lösung) |
- Zulauf 2: Initiatorlösung aus:
- |       |   |
|-------|---|
| 1,2 g | Wako V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid] und |
| 30 g  | Wasser  |
- Zulauf 3: Initiatorlösung aus:
- |       |   |
|-------|---|
| 0,6 g | Wako V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid] und |
| 15 g  | Wasser  |

- In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler, Innenthermometer und 3 separaten Zulaufvorrichtungen wurden 30 g von Zulauf 1, 2 g von Zulauf 2 und 160 g Wasser vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf ca. 65 °C aufgeheizt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer beginnenden Viskositätssteigerung, wurde bei 65 °C der Rest von Zulauf 1 innerhalb von 4 h und der Rest von Zulauf 2 in 5 h zugegeben, wobei die Innentemperatur auf ca. 68 °C erhöht wurde. Nach dem Ende der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch ca. 2 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde der Zulauf 3 innerhalb von 30 Minuten bei einer Temperatur von 70 °C hinzugefügt und die

## 45

Polymerlösung anschließend noch ca. 2 h bei einer Temperatur von ca. 80 °C nachpolymerisiert. Die Polymerlösung wurde 2 h mit Wasserdampf behandelt. Man erhielt eine ca. 30%ige Polymerlösung.

- 5 Zum Stabilisieren wurde die Lösung mit 100 ppm Euxyl K100 der Fa. Schülke & Mayr (5-Chlor-2-methyl-3-(2)-isothiazolon/2-Methyl-3-(2H)-isothiazolon/Benzylalkohol) versetzt.

Pulverförmige Produkte wurden durch Sprühtrocknen oder Gefriertrocknen erhalten.

10

Analog wurden die Polymere 1 bis 35 der Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1:

Bsp-Nr.	VP	VCap	MAM	DMAA	HEMA	DMAp-MAM	QVI	VI
V1*	100	--	--	--	--	--	--	--
V2*	90	--	--	--	--	10	--	--
V3*	90	--	--	--	--	--	10	--
1	90	--	--	--	--	--	--	10
2	80	--	--	--	--	--	--	20
3	75	--	--	--	--	--	--	25
4	70	--	--	--	--	--	--	30
5	50	--	--	--	--	--	--	50
6	60	20	--	--	--	--	--	20
7	60	--	20	--	--	--	--	20
8	60	--	--	20	--	--	--	20
9	60	--	--	--	20	--	--	20
10	60	25	--	--	--	--	--	15
11	60	--	25	--	--	--	--	15
12	60	--	--	25	--	--	--	15
13	60	--	--	--	25	--	--	15
14	60	30	--	--	--	--	--	10
15	60	--	30	--	--	--	--	10
16	60	--	--	30	--	--	--	10
17	55	35	--	--	--	--	--	10
18	55	--	35	--	--	--	--	10
19	55	--	--	35	--	--	--	10
20	55	38	--	--	--	--	--	7
21	55	--	38	--	--	--	--	7
22	60	35	--	--	--	--	--	5
23	60	--	35	--	--	--	--	5
24	60	--	--	35	--	--	--	5

## 46

Bsp-Nr.	VP	VCap	MAM	DMAA	HEMA	DMAP-MAM	QVI	VI
25	60	20	--	--	15	--	--	5
26	60	--	20	--	15	--	--	5
27	60	--	--	20	15	--	--	5
28	57	40	--	--	--	--	--	3
29	57	--	40	--	--	--		3
30	57	--	--	20	20	--		3
31	55	35	--	--	--	--	5	5
32	55	--	35	--	--	--	5	5
33	55	--	30	--	--	--	5	10
34	55	25	--	--	--	--	10	10
35	55	--	25	--	--	--	10	10

\* = Vergleichsbeispiele

VP = Vinylpyrrolidon

5 VCap = Vinylcaprolactam

MAM = Methacrylsäureamid

DMAA = N,N-Dimethylacrylsäureamid

HEMA = Hydroxyethylmethacrylat

DMAPMAM = Dimethylaminopropylmethacrylsäureamid

10 VI = Vinylimidazol

QVI = N-Vinylimidazoliummethylsulfat

15 Die Copolymere mit kationogenen Gruppen der Tabelle 1 wurden zum einen mit hydrophob modifizierten vernetzten Polyacrylaten (Carbopol® Ultrez 21 von der Firma Noveon) und zum anderen mit Acrylsäure/Beheneth-25-methacrylat-Copolymere (Acu-lyn® 28 von der Firma Rohm und Haas) zu Polyelektrolytkomplexen umgesetzt und zu Gelen formuliert. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind in der folgenden

20

Die vergebene Note wurde nach folgender Skala ermittelt:  
1 sehr gut, 2 befriedigend, 3 unbefriedigend

25

Tabelle 2:

Bsp-Nr.	Gel mit Aculyn 28 (0.5%) Styling/ Klarheit/ Klebrigkeit/ Viskosität	Gel mit Ultrez 21 (0.5%) Styling/ Klarheit/ Klebrigkeit/ Viskosität
V1	2 : 1 : 2 : mäßig	2 : 1 : 2 : fest
V2	2 : 3 : 2 : inhomog.	2 : 3 : 2 : inhomog.
V3	2 : 1-2 : 2-3 : mäßig	2 : 1-2 : 2-3 : mäßig
1	1-2 : 1 : 2 : fest	1 : 1-2 : 2 : fest
2	1 : 1-2 : 2 : fest	
3	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
4	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
5	1 : 2 : 1 : fest	
6	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
7	1 : 1-2 : 1 : fest	
8	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
9	1 : 2 : 1 : fest	
10	1 : 1 : 1-2 : fest	
11	1 : 1 : 1 : fest	
12	1 : 1-2 : 1-2 : fest	
13	1 : 2 : 1 : fest	
14	1 : 1 : 1-2 : fest	
15	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1-2 : 1 : fest
16	1 : 1 : 1-2 : fest	
17	1 : 1 : 1-2 : fest	1-2 : 2 : 1-2 : fest
18	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1-2 : 1 : fest
19	1 : 1 : 2 : fest	
20	1 : 1 : 1-2 : fest	
21	1 : 1 : 1 : fest	
22	1 : 1 : 1-2 : fest	
23	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1 : 1 : fest
24	1 : 1 : 2 : fest	
25	1 : 1-2 : 1-2 : fest	1 : 2 : 1-2 : fest
26	1 : 1 : 1-2 : fest	
27	1 : 1 : 1-2 : fest	
28	1 : 1 : 1-2 : fest	1-2 : 1 : 1-2 : fest
29	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1 : 1 : fest
30	2 : 1-2 : 1 : fest	
31	1 : 1-2 : 1-2 : fest	1 : 2 : 1-2 : fest

## 48

Bsp-Nr.	Gel mit Aculyn 28 (0.5%) Styling/ Klarheit/ Klebrigkeit/ Viskosität	Gel mit Ultrez 21 (0.5%) Styling/ Klarheit/ Klebrigkeit/ Viskosität
32	1 : 1 : 1 : fest	1 : 1-2 : 1 : fest
33	1 : 1 : 1-2 : fest	
34	2 : 2 : 2 : fest	
35	1-2 : 2 : 1-2 : fest	

## 2. Anwendungstechnische Beispiele

5

## A) Verwendung in der Haarkosmetik:

## 1) Haargele mit einem anionischen Verdicker: Beispiele Nr. 1 - 35

10

[ % ]

## Phase 1 :

Polymer 1-35 ( 30%ige wäßrige Lösung ) 10.0

Wasser dest. 39.0

Amino-methyl-propanol (38% ige Lösung) 1.0

15

Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

## Phase 2 :

Aculyn 28 ( 1 % ige wäßrige Suspension ) 50.0

20

Herstellung : Phasen 1 und 2 werden getrennt eingewogen und homogenisiert.  
Phase 2 wird langsam in Phase 1 eingerührt. Es bildet sich ein klares, festes Gel.

## 2) „Wet-look Haargele“: Beispiele Nr. 36-70

[ % ]

25

## Phase 1 :

Polymer 1-35 ( 30%ige wäßrige Lösung ) 10.0

Wasser dest. 34.0

Glycerin 5.0

Amino-methyl-propanol (38% ige Lösung) 1.0

30

Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

## Phase 2 :

Aculyn 28 ( 1 % ige wäßrige Suspension ) 50.0



Herstellung : Phasen 1 und 2 werden getrennt eingewogen und homogenisiert.  
Phase 2 wird langsam in Phase 1 eingerührt. Es bildet sich ein klares, festes Gel.

5 3) Haargele mit Ultrez 21: Beispiele Nr. 71-80

[ % ] CTFA

Phase 1 :

Polymer 1/15/17/18/23/25/28/29/31/32

( 30%ige wäßrige Lösung )

10.0

10 Wasser dest.

40.0

Triethanolamin

0.5

Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

Phase 2 :

15 Ultrez 21 ( 1 % ige wässrige Suspension )

49.5

Carbomer

Herstellung : Phasen 1 und 2 werden getrennt eingewogen und homogenisiert.  
Phase 2 wird langsam in Phase 1 langsam eingerührt. Es bildet sich ein fast klares, festes Gel.

20

4) Flüssige Haargele: Beispiele Nr. 81-115

[ % ] CTFA

Polymer 1-35 (30%ige wässrige Lösung)

5.0

Glycerin

3.0

25 Natrosol 250 L ( 1 % ige wässrige Lösung )

30.0

Hydroxyethylcellulose  
( Fa. Hercules )

Luviflex Soft (10% ige wässrige Lösung, pH=7)

15.0

Acrylat-Copolymer  
(Fa. BASF )

Wasser dest.

47.0

30 Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

Herstellung : Einwiegen und bei Raumtemperatur langsam unter Rühren homogenisieren.

35 5) Wässriger Handpumpenspray: Beispiele Nr. 116-150

[ % ] CTFA

Polymer 1-35 (30%ige wäßrige Lösung)

5.0

Luviset ®PUR (30%ige Wasser/Ethanol-Lösung)

5.0

Polyurethan-1  
(Fa BASF)

40 Glycerin

3.0

Wasser dest.

87.0

Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm

## 50

Herstellung: Einwiegen und bei Raumtemperatur langsam unter Rühren homogenisieren.

- 5 6) Aerosol-Haarspray (VOC 55): Beispiele Nr. 151-160
- [ % ]
- |    |   |      |
|----|---|------|
|    | Polymer 1/6/8/10/13/14/17/20/22/25  |      |
|    | ( 30%ige wäßrige Lösung )   | 2.0  |
| 10 | Luviset ®PUR ( 30%ige Wasser/ Ethanol-Lösung)   | 8.0  |
|    | Wasser  | 35.5 |
|    | Dimethylether   | 30.0 |
|    | Ethanol   | 24.5 |
| 15 | Weiterer Zusatz: Konservierungsmittel, lösliches ethoxiliertes Silikon, Parfüm, Entschäumer |      |
- 7) Schaumfestiger: Beispiele Nr. 161-180
- [ % ]
- |    |   |      |
|----|---|------|
| 20 | Polymer Nr. 1/2/6/7/10/11/14/15/17/18/        |      |
|    | 21-23/28/29/31-35 ( 30%ige wäßrige Lösung )   | 5.0  |
|    | 25%ige Luviflex® Soft-Lösung mit Säure auf    |      |
|    | pH 5,5 eingestellt                            | 10.0 |
| 25 | Cremophor A 25 ( Ceteareth 25/ BASF )         | 0.2  |
|    | Comperlan KD ( Coamide DEA / Henkel )         | 0.1  |
|    | Wasser dest.                                  | 74.7 |
|    | Dimethylether                                 | 10.0 |
| 30 | Weiterer Zusatz: Parfüm, Konservierungsmittel |      |
- Herstellung: Einwiegen und unter Rühren lösen, Abfüllen und Treibgas zusetzen.
- 8) Shampoo: Beispiele Nr. 181-190
- 35 Conditioner Shampoo: [ % ]
- |    |  |      |
|----|--|------|
|    | A) Texapon NSO 28%ig( Sodium Laureth Sulphate / Henkel ) | 50.0 |
|    | Comperlan KD ( Coamide DEA / Henkel )                    | 1.0  |
|    | Polymer 7/11/15/18/21/31-35                              | 3.0  |
| 40 | ( 30%ige wäßrige Lösung )                                |      |
|    | Wasser   | 17.0 |
|    | q.s. Parfümöl  |      |

B)	Wasser	27.5
	Natriumchlorid	1.5
	q.s. Konservierungsmittel	

5

Herstellung : Einwiegen und unter Rühren Phasen A und B getrennt lösen und mischen. Phase B langsam in Phase A einrühren.

B) Verwendung in der Hautkosmetik:

10

9) Standard O/W-Creme: Beispiele Nr. 191-210

	Ölphase :	%	CTFA Name
15	Cremophor A6	3.5	Ceteareth-6 (and) Stearyl Alkohol
	Cremophor A25	3.5	Ceteareth-25
	Glycerinmonostearat s.e.	2.5	Glyceryl Stearate
	Paraffinöl	7.5	Paraffin Oil
	Cetylalkohol	2.5	Cetyl Alkohol
20	Luvitol EHO	3.2	Cetearyl Octanoate
	Vitamin-E-acetate	1.0	Tocopheryl Acetate
	Nip-Nip	0.1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)

25	Wasser-Phase:	%	CTFA Name
	Polymer Nr. 1/2/6/7/10/11/14/15/17/18/21-23/28/29/31-35( 30%ige wäßrige Lösung )	3.0	
	Wasser	74.6	Wasser
30	1,2- Propylenglykol	1.5	Propylenglycol
	Germall II	0.1	Imidazolidinyl-Harnstoff

Herstellung : Einwiegen und unter Rühren die Öl-Phasen und Wasser-Phase getrennt bei einer Temperatur von ca.80°C homogenisieren. Wasser-Phase langsam in Öl-Phase einrühren. Unter Rühren langsam auf RT abkühlen .

35

10) Tageslotion: Beispiele Nr. 211-230

40	Ölphase :	%	CTFA Name
	Cremophor A6	1.5	Ceteareth-6 (und) Stearyalkohol

## 52

	Cremophor A25	1.5	Ceteareth-25
	Glycerinmonostearat s.e.	5.0	Glycerylstearat
	Uvinul MS 40	0.5	Benzophenon-4
	Paraffinöl	3.5	Paraffinöl
5	Cetylalkohol	0.5	Cetylalkohol
	Luvitol EHO	10.0	Cetearyl octanoat
	D-Panthenol 50 P	3.0	Panthenol und Propylenglykol
	Vitamin-E-acetat	1.0	Tocopherylacetat
	Tegiloxan 100	0.3	Dimethicon
10	Nip-Nip	0.1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoat (7:3)
	Wasser-Phase:	%	
15	<hr/> Polymer Nr. 1/2/6/7/10/11/14/15/17/18/21-23/ 28/29/31-35( 30%ige wäßrige Lösung )		
	Wasser	70.0	Wasser
	1,2- Propylenglykol	1.5	Propylenglycol
	Germall II	0.1	Imidazolidinyl-Harnstoff

20

Herstellung : Einwiegen und unter Rühren die Öl-Phasen und Wasser-Phase getrennt bei einer Temperatur von ca.80°C homogenisieren. Wasser-Phase langsam in die Öl-Phase einrühren. Unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abkühlen.

## Patentansprüche

1. Kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, enthaltend
  - 5 A) wenigstens einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyelektrolyt-Komplex, umfassend
    - 10 A1) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer mit kationogenen Gruppen, das Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und wenigstens ein weiteres damit copolymerisierbares Monomer einpolymerisiert enthält, und
    - A2) wenigstens ein Säuregruppen-haltiges Polymer,
    - 15 und
  - B) wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger.
2. Mittel nach Anspruch 1, wobei das Copolymer A1)
  - 20 a) Vinylimidazol und/oder ein Derivat davon und
  - b) wenigstens ein N-Vinyllactam
  - 25 einpolymerisiert enthält.
3. Mittel nach Anspruch 2, wobei das Copolymer A1) zusätzlich wenigstens ein von den Komponenten a) und b) verschiedenes, damit copolymerisierbares nichtionisches wasserlösliches Monomer c) einpolymerisiert enthält.
- 30 4. Mittel nach Anspruch 3, wobei das Monomer c) ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren, primären Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen, Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diolen, Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, die eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen, Polyetheracrylaten und Mischungen davon.
- 35 40 5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer A1)
  - a) Vinylimidazol,

- 5           b) N-Vinylpyrrolidon,  
          c) wenigstens ein nichtionisches wasserlösliches Monomer, das ausgewählt ist unter N-Vinylamiden gesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren und primären Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten, die zusätzlich zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amidgruppe höchstens 8 weitere Kohlenstoffatome aufweisen,  
10           d) wenigstens ein Monomer, das ausgewählt unter Säuresalzen und Quaternisierungsprodukten des Vinylimidazols, Dimethylaminopropylmethacrylsäureamid und den Säuresalz und Quaternisierungsprodukten des Dimethylaminopropylmethacrylsäureamids,

einpolymerisiert enthält.

15

6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer A1)

- 20           a) 0,5 bis 40 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,  
          b) 20 bis 99 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams,  
          c) 0 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und  
25           d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,

einpolymerisiert enthält.

30

7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer A1)

- 35           a) 1 bis 20 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,  
          b) 20 bis 80 Gew.-% wenigstens eines N-Vinylactams,  
          c) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und  
          d) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,

40

einpolymerisiert enthält.

8. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer A1)

- a) 1 bis 10 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon,

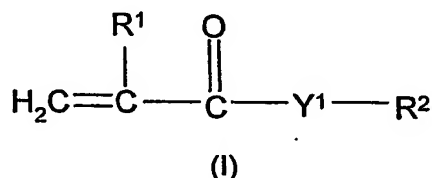
## 55

- b) 30 bis 70 Gew.-% wenigstens eines N-Vinyllactams,  
c) 10 bis 40 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren nichtionischen wasserlöslichen Monomers, und  
5 d) 1 bis 20 Gew.-% wenigstens eines Monomers, das ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit kationischen und/oder kationischen hydrophilen Gruppen,  
einpolymerisiert enthält.
- 10 9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente A2) wenigstens ein Säuregruppen-haltiges Polymer umfasst, das wenigstens ein Monomer einpolymerisiert enthält, welches eine radikalisch polymerisierbare,  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und wenigstens eine anionogene  
15 und/oder anionische Gruppe pro Molekül enthält.
10. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente A2) wenigstens ein Carbonsäuregruppen-haltiges Polyurethan umfasst.
- 20 11. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) ausgewählt ist unter
- i) Wasser,  
25 ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise  $C_2$ - $C_4$ -Alkanolen, insbesondere Ethanol  
iii) Ölen, Fetten, Wachsen,  
iv) von iii) verschiedenen Estern von  $C_6$ - $C_{30}$ -Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,  
v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,  
30 vi) Fettsäuren,  
vii) Fettalkoholen  
viii) Treibgasen  
und Mischungen davon.
- 35 12. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend wenigstens einen von den Komponenten A) und B) verschiedenen Zusatzstoff, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern,  
40 Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweißhydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumern, Antistatika, Emollienzen und Weichmachern.

13. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Mousse, Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Form eines Sprays, wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

- i) 60 bis 90 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht,

Y<sup>1</sup> für O, NH oder NR<sup>3</sup> steht, und

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

- ii) 10 bis 25 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

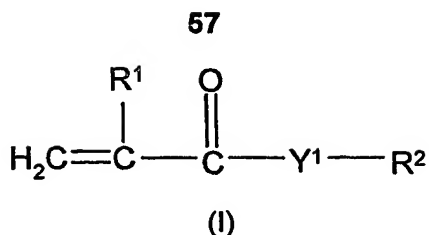
- iii) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) und ii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

einpolymerisiert enthält oder wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2) ein Polyurethan ist.

15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Form einer Mousse, wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

- i) 45 bis 85 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I





worin

5

$\text{R}^1$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht,

$\text{Y}^1$  für O, NH oder  $\text{NR}^3$  steht, und

10

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht benachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

15

ii) 20 bis 55 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

iii) 0 bis 30 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) und ii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

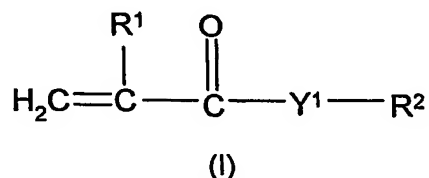
20

einpolymerisiert enthält.

16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Form eines Gels, wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

25

i) 45 bis 85 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



30

worin

$\text{R}^1$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht,

35

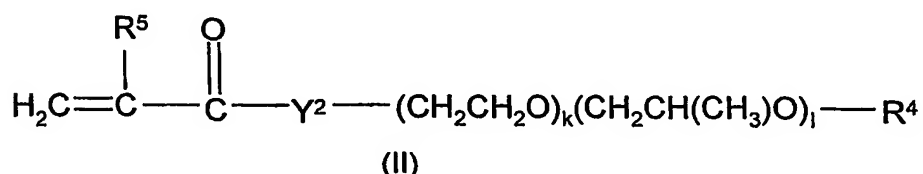
$\text{Y}^1$  für O, NH oder  $\text{NR}^3$  steht, und

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl stehen, wobei die Alkylgruppen durch bis zu vier nicht be-

## 58

nachbarte Heteroatome oder Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NH unterbrochen sein können,

- 5  
ii) 20 bis 60 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,  
iii) 5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel II



10 worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

15 k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 1000 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

$\text{R}^4$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl steht,

20  $\text{R}^5$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht,

$\text{Y}^2$  für O oder  $\text{NR}^6$  steht, wobei  $\text{R}^6$  für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl steht,

25 iv) 0 bis 20 Gew.-% wenigstens eines von den Komponenten i) bis iii) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers, und

v) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,

30 einpolymerisiert enthält.

17. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Form eines Gels, wobei das Carbonsäuregruppen-haltige Polymer A2)

35

i) 90 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

ii) 0 bis 9,9 Gew.-% wenigstens eines von der Komponente i) verschiedenen, damit copolymerisierbaren Monomers,

40

- iii) 0,1 bis 3 Gew.-% wenigstens eines als Vernetzer wirkenden Monomers mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen,
- 5      einpolymerisiert enthält.
18. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich wenigstens ein nichtionisches Verdickungsmittel enthält.
- 10    19. Verwendung eines Polyelektrolyt-Komplexes, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, in Hautreinigungsmitteln, Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemitteln, Zubereitungen für die dekorative Kosmetik und Haarbehandlungsmitteln.
- 15    20. Verwendung nach Anspruch 19 in Haarbehandlungsmitteln als Festiger und/oder als Conditioner.
21. Verwendung nach Anspruch 20, wobei das Mittel in Form eines Haargels, Shampoos, Schaumfestigers, Haarwassers, Haarsprays oder Haarschaums vorliegt.
- 20    22. Verwendung eines Polyelektrolyt-Komplexes, wie in einem der Ansprüche 1 bis 10 definiert, als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für feste Arzneiformen, zur Modifizierung rheologischer Eigenschaften, als oberflächenaktive Verbindung, als oder in Klebemittel(n) sowie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.
- 25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP/EP2004/007742

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2004/058837 A (BASF AG ; HOESSEL PETER (DE); KAISER THOMAS (DE); NGUYEN-KIM SON (DE);) 15 July 2004 (2004-07-15) cited in the application Polymerbeispiele 37, 40, 48, 61, 62, 69, 80; Anwendungsbeispiel 4 auf Seite 62; claim 35	1-7,9-22
E	WO 2004/058831 A (BASF AG ; HOESSEL PETER (DE); BOELTER HENNING (DE); LEDUC MARC (DE); W) 15 July 2004 (2004-07-15) cited in the application Polymerdispersionen 1, 3, 11; Formulierungsbeispiele 38, 39, 41, 47, 48, 50	1,2,9-21
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 2004

Date of mailing of the international search report

17/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP2004/007742

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 50 520 A (BASF AG) 20 May 1999 (1999-05-20)  examples 1-3,8 -----	1,2,9, 11-13, 15,18-21
X	DE 100 32 118 A (WELLA AG) 17 January 2002 (2002-01-17)  examples 5,6 -----	1,2,9, 11-13, 18-21
X	US 4 668 508 A (GROLLIER JEAN F ET AL) 26 May 1987 (1987-05-26)  examples 16,20 -----	1,2,9, 11-13, 18-21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007742

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004058837 A	15-07-2004	DE 10261750 A1 WO 2004058837 A2	15-07-2004 15-07-2004
WO 2004058831 A	15-07-2004	DE 10261197 A1 WO 2004058831 A1	08-07-2004 15-07-2004
DE 19750520 A	20-05-1999	DE 19750520 A1 WO 9925311 A1 EP 1028700 A1 JP 2001522869 T US 6482394 B1	20-05-1999 27-05-1999 23-08-2000 20-11-2001 19-11-2002
DE 10032118 A	17-01-2002	DE 10032118 A1 GB 2366727 A	17-01-2002 20-03-2002
US 4668508 A	26-05-1987	LU 84638 A1 BE 898853 A1 CA 1205748 A1 CH 659388 A5 DE 3404627 A1 DK 57784 A ES 8608309 A1 FR 2540725 A1 GB 2134784 A , B IT 1178857 B JP 4030366 B JP 59172413 A NL 8400401 A SE 8400510 A	08-11-1984 07-08-1984 10-06-1986 30-01-1987 16-08-1984 11-08-1984 01-12-1986 17-08-1984 22-08-1984 16-09-1987 21-05-1992 29-09-1984 03-09-1984 11-08-1984

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007742

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A61K7/11

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 2004/058837 A (BASF AG ; HOESSEL PETER (DE); KAISER THOMAS (DE); NGUYEN-KIM SON (DE);) 15. Juli 2004 (2004-07-15) in der Anmeldung erwähnt Polymerbeispiele 37, 40, 48, 61, 62, 69, 80; Anwendungsbeispiel 4 auf Seite 62; Anspruch 35	1-7, 9-22
E	WO 2004/058831 A (BASF AG ; HOESSEL PETER (DE); BOELTER HENNING (DE); LEDUC MARC (DE); W) 15. Juli 2004 (2004-07-15) in der Anmeldung erwähnt Polymerdispersionen 1, 3, 11; Formulierungsbeispiele 38, 39, 41, 47, 48, 50	1, 2, 9-21
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

9. November 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

17/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007742

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 50 520 A (BASF AG) 20. Mai 1999 (1999-05-20)  Beispiele 1-3,8 -----	1,2,9, 11-13, 15,18-21
X	DE 100 32 118 A (WELLA AG) 17. Januar 2002 (2002-01-17)  Beispiele 5,6 -----	1,2,9, 11-13, 18-21
X	US 4 668 508 A (GROLIER JEAN F ET AL) 26. Mai 1987 (1987-05-26)  Beispiele 16,20 -----	1,2,9, 11-13, 18-21



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007742

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004058837 A	15-07-2004	DE 10261750 A1 WO 2004058837 A2	15-07-2004 15-07-2004
WO 2004058831 A	15-07-2004	DE 10261197 A1 WO 2004058831 A1	08-07-2004 15-07-2004
DE 19750520 A	20-05-1999	DE 19750520 A1 WO 9925311 A1 EP 1028700 A1 JP 2001522869 T US 6482394 B1	20-05-1999 27-05-1999 23-08-2000 20-11-2001 19-11-2002
DE 10032118 A	17-01-2002	DE 10032118 A1 GB 2366727 A	17-01-2002 20-03-2002
US 4668508 A	26-05-1987	LU 84638 A1 BE 898853 A1 CA 1205748 A1 CH 659388 A5 DE 3404627 A1 DK 57784 A ES 8608309 A1 FR 2540725 A1 GB 2134784 A , B IT 1178857 B JP 4030366 B JP 59172413 A NL 8400401 A SE 8400510 A	08-11-1984 07-08-1984 10-06-1986 30-01-1987 16-08-1984 11-08-1984 01-12-1986 17-08-1984 22-08-1984 16-09-1987 21-05-1992 29-09-1984 03-09-1984 11-08-1984